

P.- 38.766

File 3438

12-1-68

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de FMC CORPORATION

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 1105 Coleman Avenue, San José, California,
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TEREFTALATO
DE POLIETILENO" (Clase Internacional C08g)



Esta invención se refiere a un método para preparar resina de tereftalado de polietileno altamente polimérica por medio del uso de un catalizador de transesterificación novedoso.

5 La manufactura de resina de poliéster a partir de un tereftalato de dialquilo y un diol es bien conocida en el ramo. Generalmente, en la preparación de semejantes poliésteres, primero se combinan un tereftalato de dialquilo y un diol y se someten a un intercambio de éster o reacción de transesterificación en la presencia de un catalizador de transesterificación a temperatura elevada y presión atmosférica. El producto resultante o prepolímero es luego policondensado a temperaturas más elevadas y bajo presión reducida en la presencia de un catalizador de policondensación para formar la resina de poliéster deseada.

10

15

Hasta ahora se han sugerido muchos catalizadores para usarse en la etapa de transesterificación. Sin embargo, muchos de estos no actúan para formar resinas de poliéster teniendo una combinación de propiedades que las hacen particularmente bien apropiadas para la producción de filamentos hilados por fusión. Una resina de tereftalato de polietileno teniendo un valor de contenido de carboxilo de menos de 50 equivalentes por millón de gramos (ep./10⁶ gr. o meq./kg.), un punto de fusión de preferencia de cuando menos 258-260°C. aproximadamente, un contenido de glicol de dietileno de menos de 1% por peso, y una viscosidad intrínseca de preferencia no menor a 0.60 (según es determinada en una solución de 60% fenol y 40% tetracloreto, peso/peso, a 30°C.) es necesaria para producir fibras que poseen niveles altos satisfactorios de

20

25

30



estabilidad hidrolítica, estabilidad al calor, estabilidad a luz ultravioleta y un alto grado de tenacidad. Obviamente, mientras menor sea el contenido de glicol de dietileno de la resina producida, más deseable será la resina para fines de formación de filamentos, en virtud de que el contenido de glicol de dietileno es una indicación de la cantidad de eslabonamientos de éter en la cadena del polímero que son indeseables debido al hecho de que semejantes sitios en la cadena del polímero son vulnerables a la acción hidrolítica y termal.

Adicionalmente, es esencial que la resina de poliéster sea producida en el tiempo más corto posible y que se obtenga el grado deseado de polimerización. Una manera de valorizar la efectividad del catalizador de transesterificación es al medir el "medio tiempo" del catalizador. El medio tiempo es definido como el tiempo necesario para que la primera mitad de la cantidad teórica de alcohol metílico que será producido de la reacción de transesterificación se destile de la mezcla de transesterificación. Es deseable que el medio tiempo sea tan corto como es posible, de preferencia menos de 60 minutos; sin embargo, es esencial en cualquier caso que el catalizador de transesterificación actúe para producir la formación de un prepolímero de poliéster apropiado para condensación en un poliéster altamente polimérico.

De acuerdo con la presente invención, el tereftalato de polietileno es preparado al transesterificar tereftalato de dimetilo y glicol de etileno en la presencia de una cantidad catalítica de acetato acético de cerio o plomo, y policondensar el producto transesterificado en la

12 JUL



presencia de un catalizador de policondensación.

5 Generalmente, se usan concentraciones de los actuales catalizadores de transesterificación o intercambio de éster en los límites de 0,01% a 0,20% aproximadamente, de preferencia de 0,02 - 0,1%, basado en el peso del tereftalato de dimetilo en la mezcla de reacción. Cuando se usan concentraciones inferiores a las anteriores, su efecto catalítico es grandemente reducido, mientras que si se usan concentraciones mayores, no se obtiene mayor mejora en el presente método o el producto deseado.

10 En general, la preparación de poliésteres de formación de filamentos de la presente invención por medio de la reacción de intercambio de éster es realizada con una relación molar del glicol de etileno con respecto al tereftalato de dimetilo de 1:1 a 15:1 aproximadamente, pero de preferencia de 1,2:1 a 2,6:1 aproximadamente. La reacción de intercambio de éster generalmente es realizada a presión atmosférica en una atmósfera inerte, tal como nitrógeno, inicialmente a un límite de temperatura de 125° C. aproximadamente a 250° C. aproximadamente, pero la preferencia entre 150° C y 200° C. aproximadamente en la presencia de un catalizador de intercambio de éster. Durante esta primera etapa, se despidе alcohol metílico que es continuamente removido por destilación. Después de un período de reacción de una a tres horas aproximadamente, la temperatura de la mezcla de reacción es elevada desde 200° C hasta 300° C. aproximadamente por 1/2 a 2 horas aproximadamente con el fin de terminar la reacción y sacar por destilación el glicol excesivo que ha sido producido e inducir la policondensación. El producto principal de la reacción de in-

6.7.78



tercambio de éster es compuesto principalmente de tereftalato bis (2-hidroxietil). La segunda etapa o el paso de policondensación del presente método se logra generalmente bajo presión reducida dentro de los límites de 225° C. a 5 325°C. aproximadamente por 3-5 horas aproximadamente.

La etapa de policondensación se logra generalmente por medio de la adición de un catalizador apropiado, por ejemplo, trióxido de antimonio. El catalizador de policondensación puede agregarse a la presente mezcla de reacción 10 antes de iniciarse la reacción de intercambio de éster entre el glicol de etileno y el tereftalato de dimetilo o después de formarse su producto.

Los catalizadores de policondensación son empleados generalmente en cantidades que van desde 0.005 a 0.5% 15 aproximadamente, basado en el peso total de los reactantes.

Los siguientes ejemplos de varios ejemplos preferidos servirá más para ilustrar la presente invención. Todas las partes son por peso, a menos que se indique de 20 manera distinta.

EJEMPLO I

Una mezcla que comprende 600 gramos de tereftalato de dimetilo, 396 mls. de glicol de etileno y 0,24 gramos del acetato acético de cerio, $Ce(C_5H_7O_2)_3$, fue 25 cargada dentro de un recipiente de reacción equipado con una entrada de nitrógeno, un brazo de destilación, dispositivos de calentamiento y dispositivos de agitación. La mezcla de reacción fue agitada y calentada a presión atmosférica hasta 197° C. aproximadamente sobre un período de 30

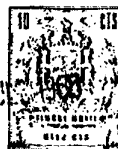


30 minutos aproximadamente bajo un manto de nitrógeno por lo que se sacó por destilación el producto derivado de alcohol metílico. La mezcla de reacción fue mantenida a 197° C. por 2 horas aproximadamente. Luego, la temperatura de la mezcla de reacción fue permitida elevarse con el fin de sacar por destilación el producto derivado restante, que comprende alcohol metílico y glicol de etileno excesivo, y formar el producto deseado de prepolímero de poliéster. Después de 30 minutos aproximadamente, la temperatura se había elevado a 230° C., para cuando el prepolímero formado fue enfriado bajo una atmósfera de nitrógeno. El medio tiempo del catalizador de acetato acético de cerio fue 33 minutos. El prepolímero de poliéster producido tenía un valor de contenido de carboxilo de menos de 2 (meq./ kg.) y un contenido de glicol de dietileno de 0,56%.

EJEMPLO II

Cincuenta gramos del producto de prepolímero del Ejemplo I fueron combinados con 0,02 gramos de trióxido de antimonio en un recipiente de reacción equipado con una entrada de nitrógeno, una fuente de vacío, un brazo de destilación, dispositivos de agitación y dispositivos de calentamiento. La presión dentro del recipiente de reacción fue reducida a 0,1 mm. aproximadamente de mercurio a 285° C. bajo un manto de nitrógeno y la mezcla de reacción fue mantenida bajo estas condiciones por tres horas aproximadamente bajo agitación, para producir la policondensación del prepolímero y la formación de la resina de poliéster.

El producto de resina de poliéster resultante



tenía una viscosidad intrínseca de 1,09, un valor de contenido de carboxilo de 18 (meq./kg.), un punto de fusión de 263°C. aproximadamente y un contenido de glicol de dietileno de 0,77%.

5

EJEMPLO III

Una mezcla que comprende 600 gramos de tereftalato de dimetilo, 396 mls. de glicol de etileno y 0,24 gramos de acetato acético de plomo, $Pb(C_5H_7O_2)_2$, fue cargada dentro de un recipiente de reacción equipado con una entrada de nitrógeno, un brazo de destilación, dispositivos de calentamiento y dispositivos de agitación. La mezcla de reacción fue agitada y calentada a presión atmosférica a 197°C. aproximadamente sobre un período de 30 minutos aproximadamente bajo un manto de nitrógeno por lo que se sacó por destilación el producto derivado de alcohol metílico. La mezcla de reacción fue mantenida a 197°C. por 2 horas aproximadamente. Luego, la temperatura de la mezcla de reacción fue permitida elevarse con el fin de sacar por destilación el producto derivado restante, que comprende alcohol metílico y glicol de etileno excesivo, y formar el producto deseado de prepolímero de poliéster. Después de 30 minutos aproximadamente, la temperatura se había elevado a 230°C., para cuando el prepolímero formado fue enfriado bajo una atmósfera de nitrógeno. El medio tiempo del catalizador de acetato acético de plomo fue 18 minutos. El prepolímero de poliéster resultante tenía un contenido de glicol de dietileno de 0,41% y un valor de contenido de carboxil de 4 (meq./kg.).

30



EJEMPLO IV

Cincuenta gramos del producto de prepolímero del Ejemplo III fueron combinados con 0,02 gramos de trióxido de antimonio en un recipiente de reacción equipado con una
5 entrada de nitrógeno, una fuente de vacío, un brazo de des-
tilación, dispositivos de agitación y dispositivos de ca-
lentamiento. La presión dentro del recipiente de reacción
fue reducida a 0,1 mm. aproximadamente de mercurio a 285° C.
bajo un manto de nitrógeno y la mezcla de reacción fue man-
10 tenida bajo estas condiciones por tres horas aproximadamen-
te bajo agitación, para producir la policondensación del
prepolímero y la formación de la resina de poliéster.

La resina de poliéster formada tenía una viscosi-
dad intrínseca de 0,92, un valor de contenido de carboxilo
15 de 12 (meq./kg.), un punto de fusión de 263° C. aproximada-
mente, y un contenido de glicol de dietileno de 0,52%.

La viscosidad intrínseca de las resinas de poliés-
ter producidas en los anteriores ejemplos fueron determina-
das en una solución de 60% fenol y 40% tetracloroetano,
20 peso/peso, a 30° C. Los otros valores analíticos que se in-
dican en los ejemplos fueron determinados por procedimien-
tos convencionales de laboratorio.

Los anteriores ejemplos indican que acetato ace-
tílico de cerio y de plomo son catalizadores de transesteri-
25 muy efectivos, como se indica por sus medio tiempos y los
contenidos de glicol de dietileno y los valores de conteni-
do de carboxilo de los prepolímeros de poliéster formados.

Los prepolímeros preparados en los anteriores
ejemplos fueron fácilmente policondensados con el uso de ca-
30 talizadores convencionales de policondensación para formar



12 J

productos de resina de poliéster que exhiben todas las propiedades físicas y químicas que los hacen particularmente apropiados para fines de formación de filamentos.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 30 de Agosto de 1967 bajo el Nº 664.254 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

N O T A

15

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años son los siguientes:

20

1.- Un procedimiento para la preparación de tereftalato de polietileno en donde tereftalato de dimetilo y glicol de etileno son transesterificados y el producto transesterificado resultante es policondensado en la presencia de un catalizador de policondensación, caracterizado en que se realiza la reacción de transesterificación en la presencia de un catalizador de acetato acético de cerio o de plomo.

25

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde el catalizador está presente en una cantidad que va desde 0,01 % hasta 0,20% aproximadamente, basada en el peso del tereftalato de dimetilo en la mezcla de reacción.

30

3.- Un procedimiento para la preparación de tereftalato de polietileno.



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 de Julio de 1966

P.A.

Alfonso
F. J. J. J.
F. J. J. J.